Über

Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ferdinand Blumenthal

aus Wiesbaden.

Wiesbaden

Carl Schnegelberger & Cie.

1897.

Über

Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ferdinand Blumenthal

aus Wiesbaden.

ACAD.
LAUREAT.
BIBL.

Wiesbaden

Carl Schnegelberger & Cie.

1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0118

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. Fresenius

in Dankbarkeit zugeeignet.

Der Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im „Organischen Laboratorium des Herrn Prof. **Nietzki** an der Universität zu Basel“ ausgeführt. Sie wurde Januar 1896 begonnen und Januar 1897 vollendet. Teile derselben sind in der Chemiker-Zeitung vom 15. Juli 1896 (Sitzungsbericht der Société de Chimie de Genève), sowie in den Berichten der chemischen Gesellschaft zu Berlin Jahrgang 1897, Heft 2 veröffentlicht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Nietzki für die bewährten Ratschläge, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit stets erteilte, bestens zu danken.

EINLEITUNG.

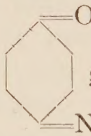
Das im Jahre 1865 von Lossen entdeckte Hydroxylamin, welches im Handel als salzsaures oder schwefelsaures Salz vorkommt, hat die Eigenschaft mit Aldehyden und Ketonen, oder ganz allgemein gesagt, mit Körpern, welche die Gruppe =C=O besitzen, leicht zu reagiren. Man nennt die so erhaltenen Produkte Oxime oder Isonitrosoverbindungen. Diejenigen der aliphatischen Reihe wurden zuerst von V. Meyer dargestelit. Sie sind dadurch bemerkenswert, weil an ihnen structur-identische Isomerie beobachtet worden ist, die auf der Stellung des mit dem Stickstoff verbundenen Hydroxyls beruht. Die aromatischen Oxime lassen sich in zwei Klassen einteilen, in Verbindungen von ketonartigem Charakter wo die =C=O Gruppe in der Seitenkette steht und das Hydroxylamin nicht in den Kern eintritt und in chinonartige Körper, die mit Hydroxylamin gewissermassen die wahren aromatischen Oxime bilden, während die vorher erwähnten als gemischte Oxime zu bezeichnen sind. Da in dieser Arbeit ein aromatisches Oxim studiert worden ist, so sei hier ein kurzer Überblick von derartigen Körpern gegeben.

Vor etwa 25 Jahren haben Baeyer und Caro[1]) aus p-Nitrosodimethylanilin durch Erhitzen mit Alkalien p-Nitrosophenol erhalten. Denselben Körper haben sie später direkt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol erhalten. Später hat H. Goldschmidt[2]) Chinon mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt und einen Körper erhalten, der vollständig identisch mit dem von Baeyer und Caro erhaltenen war. Er nannte

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft VII p. 809.
[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVII p. 213.

diesen Körper Benzochinon. Demselben musste die Formel

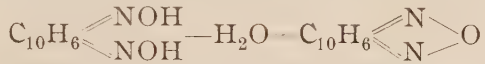
zukommen, während für den von Baeyer und Caro erhaltenen Körper die gewöhnliche Nitrosoformel in Betracht kommt. Beide Körper zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaction mit Phenol und Schwefelsäure. Hier war also eine Tautomerie vorhanden. Durch eine Reihe von schönen Arbeiten hat H. Goldschmidt die Oximformel der Nitroso-Phenole bewiesen. Es sei hier noch kurz erwähnt das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf β Naphtochinon, das mit dem von Fuchs[1]) entdeckten β Nitroso-α-Naphtol identisch ist. Weitere Arbeiten hat Goldschmidt[2]) mit Phenanthrenchinon, Anthrachinon, sowie mit Thymochinon, Toluchinon, α-Naphtochinon[3]) ausgeführt und an allen die chinoïde Bindung gezeigt, so dass dieselbe jetzt allgemein anerkannt ist. Schlagend bewiesen ist die Oximformel durch Darstellung des Chinondioxims aus Chinonoxim, sowie durch Herstellung von Nitrosophenolunterchlorigsäureester dem Möhlau[4])

die Formel  gab. Dasselbe Chinondioxim haben Nietzki und Kehrmann[5]) durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Hydrochinon erhalten. Durch die oxydirende Wirkung von Hydroxylamin in saurer Lösung ist zuerst Chinon entstanden, das im status nascens in Chinondioxim übergeht. Durch Oxydation dieses Körpers mit K_3 Fe $(CN)_6$ in alkalischer Lösung haben sie das p-Dinitrosobenzol erhalten. Weitere Beweise für die Oximformel sind dann durch eine Reihe von Arbeiten von Illinski[6]) gegeben worden und zwar durch Herstellung der Aether. Derselbe zeigte die

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft VIII p. 626.
[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVI p. 2176.
[3]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVII p. 2066.
[4]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XIX p. 280.
[5]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XX p. 613.
[6]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XIX p 340, 349.

leichte Oxydirbarkeit der Ortho-Oxime. die von Nietzki und Kehrmann später auf die Para-Verbindungen übertragen wurde. Aus Ortho-Naphtalindioxim stellte genannter Forscher O-Dinitrosonaphtalin dar. Eine weitere schöne Reaction auf O-Oxime haben wir wiederum H. Goldschmidt[1]) zu verdanken. Derselbe stellte aus Ortho-Naphtalindioxim durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Alkalien ein Anhydrid dar.



Es ist dieses seither eine allgemeine Reaction auf Ortho-Oxime geworden. Diese Körper können durch schwache Oxydationsmittel leicht oxydirt werden und man erhält dann wieder eine Dinitrosoverbindung. Ein Körper, der besonders schön die chinoïde Bindung der Nitrosophenole zeigt, ist das von Fitz[2]) erhaltene Dinitrosoresorcin, das im Handel den Namen Chlorine oder Solidgrün führt; als Oxim bezeichnet man es mit Dichinoyldioxim. Er erhielt es aus Resorcin in essigsaurer Lösung mit Kaliumnitrit und gab ihm die symmetrische Formel. Durch die Arbeiten von Kostanecki[3]) ist die benachbarte Stellung genügend bewiesen. Aus diesem Körper haben Goldschmidt und Strauss[4]) durch Behandeln mit Hydroxylamin das Dichinoyltetroxim erhalten, bei dem die 4 Oximgruppen nach Kostanecki benachbart stehen müssen. Der Körper ist also fähig, ein doppeltes Anhydrid zu bilden und müsste durch Oxydation Tetranitrosobenzol geben. Eine analoge Arbeit haben die beiden Forscher mit dem von Stenhouse und Groves[5]) erhaltenen Dinitrosoorcin durchgeführt. Die Reduction des Dichinoyltetroxims ist von Nietzki und Schmidt[6]) ausgeführt worden. Sie haben dabei das benachbarte Tetramidobenzol erhalten. Eine Oxy-

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVII p. 2066.
[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft VIII p. 631.
[3]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXII p. 1345.
[4]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XX p. 1607.
[5]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 188 p. 353.
[6]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXII p. 1648.

dation des Dichinoyltetroximes zu Tetranitrobenzol ist dagegen bis jetzt noch nicht gelungen, obwohl nur eine Oxydation stattzufinden hat.

Bei einer Darstellung des vorher beschriebenen Dichinoyltetroxims wandte ich dazu die berechnete Menge Hydroxylamin an. Ich erhielt dabei einen gelbroten Körper, der in Alkohol vollständig unlöslich, während das Tetroxim in Alkohol leicht löslich ist und daraus in weissen Krystallen auf Wasserzusatz ausfällt. Der Körper konnte also nicht das Dichinoyltetroxim sein. Wie nun die Analyse ergeben hat, war der gefundene Körper ein Dichinoyltrioxim, was durch die Reduction zu Triamidophenol bestätigt wurde. Dieses Trioxim zeigte auch die Reaction der Ortho-Oxime, indem es, allerdings im vorliegenden Falle auf indirecte Art ein Anhydrid ergab. Das zum Trioxim gehörige Trinitrophenol habe ich nicht erhalten können, wohl aber ist die Darstellung eines Tetranitrophenoles gelungen. Durch schwache Oxydation des Trioximes mit $K_3Fe(CN)_6$ erhielt ich einen Körper, der Trinitrosophenol sein könnte. Eine Analyse dieses Körpers auszuführen bin ich durch gewisse Umstände verhindert worden. Im Übrigen ist diese Arbeit noch nicht abgeschlossen, sondern wird nach verschiedenen Richtungen hin noch weiter ausgearbeitet werden.

Herstellung von Dichinoyltrioxim.

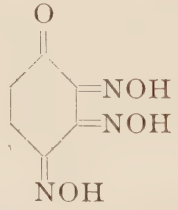
Zur Darstellung dieses Körpers behandelt man 1 Molecül Dinitrosoresorcin, das im Handel den Namen Chlorine oder Solidgrün führt, mit $1^1/_4$ Molecül Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung. Das gelbe Dinitrosoresorcin geht durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade in eine rotgelbe Masse über. Man filtrirt ab, wäscht mit heissem Wasser und Alkohol, in denen dieser Körper fast unlöslich ist, aus, um das sich immer in geringer Menge bildende Dichinoyltetroxim zu entfernen. Ich versuchte dann den Körper umzukrystallisiren, was aber nicht gelang, da er in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Der Körper löst sich zwar in Alkalien, Eisessig und Salpetersäure, bildet aber mit diesen Reagentien Verbindungen, die später näher beschrieben werden sollen. Der Körper wurde daher nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser bei 100° C. getrocknet und analysirt. Die Resultate waren aber ungenügend, da Stickstoff wiederholt bis zu 1% zu wenig gefunden wurde. Zur Reindarstellung der Substanz machte ich mir die leichte Zersetzbarkeit ihrer Ammoniumverbindung zu nutze. Diese Verbindung, die nachstehend beschrieben wird, zersetzt man mit Salzsäure, was sehr leicht geht, und wäscht gut mit heissem Wasser, Alkohol und Aether aus. Die bei 100° C. getrocknete Substanz wurde dann der Analyse unterworfen, welche ergab:

0,0720 g Subst. lieferte bei 15° C. u. 735 mm Bar. 14,50 ccm N
0,2007 g „ „ „ 17° C. u. 747 „ „ 40,40 „ N
0,1823 g „ „ 0,0482 g H_2O und 0,2707 g CO_2
0,1859 g „ „ 0,0491 g H_2O und 0,2698 g CO_2

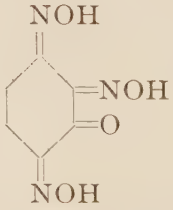
			I	II
Berechnet für:	C = 39,34%	Gefunden:	40,10%	39,58%
$C_6H_5N_3O_4$	H = 2,73%		2,93%	2,93%
	N = 22,95%		23,40%	23,39%

Der Körper schmilzt nicht, er verpufft über 250° C. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, leicht in Alkalien unter Bildung eines Alkalisalzes, aus dem der Körper nach Zusatz von HCl wieder unverändert ausfällt. Das Kaliumsalz krystallisirt in schön roten Nädelchen, die sich in H_2O mit mattrosa Farbe leicht lösen. Das Baryumsalz krystallisirt in dunkelroten Nadeln, die in H_2O schwer löslich sind. Mit $FeCl_3$ gibt die wässerige Lösung des Trioxims eine tiefdunkelrote Färbung, wesentlicher Unterschied von Dinitrosoresorcin und Dichinoyltetroxim. Diese Reaction ist daher gut geeignet, die Reinheit des Körpers erkennen zu lassen. Dagegen gibt der Körper mit $FeSO_4$ einen grünen Niederschlag, der aus Essigäther in Krystallen zu erhalten ist. In $NaHSO_3$ löst sich der Körper leicht, auf Zusatz von HCl fällt dagegen die zu erwartende Sulfosäure nicht aus. Mit sehr verdünnter Chlorkalklösung auf dem Wasserbade erhitzt, fällt auf Zusatz von HCl ein grünkrystallisirender Körper aus, der mit $BaCl_2$ ein schwer lösliches Salz bildet. Ich habe diesen Körper nicht untersucht, derselbe könnte Trinitrosophenol sein. Dem Dichinoyltrioxim können zwei Formeln zukommen und zwar:

I.



II.



Ausserdem sind mehrere tautomere Formeln möglich. Nach Formel I sind 2 Anhydride möglich, nach Formel II dagegen nur eins.

Ammoniumverbindung des Trioxims.

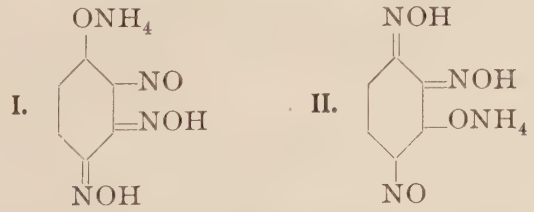
Bei Versuchen zur Reindarstellung des Trioxims löste ich diesen Körper in NH_4OH auf und fällte partiell mit HCl wieder aus. Zufällig war eine solche ammoniakalische Lösung über Nacht stehen geblieben. Am andern Morgen hatte sich

eine schön rot krystallisirende Verbindung sternenförmig abgeschieden, die man für das Ammoniaksalz des Trioxims halten konnte. Um den Körper in grösseren Mengen zu erhalten, löst man 5 g Trioxim in verdünntem Ammoniak und lässt ruhig stehen. Der Körper scheidet sich dann beim Verdunsten in schönen Nädelchen oder Schuppen, je nach der Concentration des Ammoniaks, aus. Die Art dieser Darstellung dauert mehrere Tage. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man die alkalische Lösung so weit mit Salzsäure abstumpft, dass die Lösung gerade noch ammoniakalisch ist. Alsdann fällt die Verbindung sehr schnell in roten Nädelchen aus. Dieselben sind in heissem Wasser, am besten unter Zusatz einer Spur Ammoniak, leicht löslich. Zur Reinigung löste ich auf diese Art auf, liess das Ammoniak verdunsten und wiederholte dieses Verfahren mehreremals. Der Körper ist sehr unbeständig, bei 100° C. verliert er nach und nach alles Ammoniak. Bei langem Stehen an der Luft scheint er sich auch zu zersetzen. Ich trocknete die Verbindung über Chlorcalcium, was ungefähr 4 Wocheu in Anspruch nahm und unterwarf sie der Analyse. Dieselbe ergab:

0,1376 g Subst. lieferte 0,0558 g H_2O und 0,1800 g CO_2
0,1700 g „ „ bei 16° C. und 741 Bar. 41,20 ccm N

Berechnet für:	C = 36,00%	Gefnnden:	35,67%
$C_6H_8N_4O_4$	H = 4,00%		4,49%
	N = 28,00%		28,00%

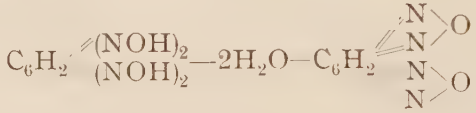
Für den Körper sind ausser verschiedenen tautomeren, die beiden nachstehenden Formeln möglich:



Ein Acetylprodukt dieses Körpers darzustellen, war unmöglich, da mit Eisessig in der Kälte schon wieder Trioxim gebildet wird.

Acetylverbindung des Trioxims.

Nach Th. Zinke[1]) soll Benzol-o-dioxim $C_6H_4{<}^{NOH}_{NOH}$ durch Kochen mit Alkali leicht H_2O abspalten. Desgleichen haben Goldschmidt und Strauss[2]) aus dem von ihnen dargestellten Dichinoyltetroxim durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid erhalten. Es hat dabei folgende Reaction stattgefunden:



Aus diesen und ähnlichen Reactionen haben diese Forscher und andere den Schluss gezogen, dass bei in Ortho-Stellung zu einander stehenden Oximen durch genannte Reagentien Anhydrisation stattfinden müsse. Ich habe nun beide Methoden an dem von mir dargestellten Trioxim anzuwenden versucht. Im Trioxim sind je nach der Formel eines oder zwei Anhydride möglich. Erstere Methode lieferte bei diesem Körper vollständig negative Resultate. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge bildet sich das Kalisalz des Körpers, dagegen findet beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge 1:2 eine Zersetzung des Trioxims statt. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid erfolgt zwischen 60 und 80° C. plötzlich eine stürmische Reaction und das Trioxim löst sich zu einer tiefschwarzen Flüssigkeit auf, aus der nach Zusatz von Wasser und nach längerem Stehen eine schmierige Masse abgeschieden wurde. Dieselbe war leicht in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich, krystallisirte aber aus diesen Lösungen nicht aus und konnte auch nicht ausgefällt werden. Durch Ausschütteln mit Aether erhält man nur ganz geringe Mengen weisser Krystalle, die dann aber auch in Aether unlöslich wurden. Trotz vieler Versuche gelang es auf diese Art nicht zum gewünschten Ziele zu kommen.

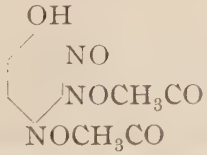
[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXIX p. 790.
[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XX p. 1607.

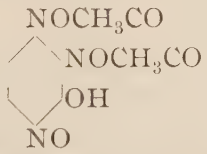
Bei Versuchen mit Essigsäureanhydrid war eine Probe Trioxim nicht erhitzt worden und einige Tage stehen geblieben. Dabei war die gelbe Farbe des Trioxims vollständig in eine weisse übergegangen. Ich nahm alsdann 5 g des Trioxims, fügte die zehnfache Menge Essigsäureanhydrid hinzu, schüttelte häufig um und liess ungefähr 4—6 Tage stehen. Es fand bei dieser Reaction nur eine ganz geringe Wärmebildung statt. Nachdem der Körper vollständig weiss war, wurde er filtrirt und umzukrystallisiren versucht. Er löst sich sehr leicht in heissem Wasser, Alkohol, Essigäther, Eisessig u. a. m., verschmiert sich aber dabei und ist auf diese Art nicht gut rein zu erhalten. Man muss den Körper sorgfältig mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether auswaschen und erhält ihn so in kleinen weissen Krystallen. Dieselben zersetzen sich sehr leicht in der Wärme, es muss daher der Körper über Chlorcalcium bis zu Gewichtskonstanz getrocknet werden, was immerhin einige Wochen in Anspruch nimmt. Der alsdann analysirte Körper zeigte, dass bei ihm eine Anhydrisation nicht stattgefunden hat, vielmehr sind durch die kalte Behandlung mit Essigsäureanhydrid 2 Acetylgruppen eingetreten.

0,2010 g Subst. lieferte bei 15° C. u. 742 Bar. 26,80 ccm N
0,1430 g „ „ „ 22° C. u. 739 „ 20,20 „ N
0,1683 g „ „ 0,0504 g H_2O u. 0,2780 g CO_2

				I	II
Berechnet für:	C = 44,94%	Gefunden:		45,04%	—
$C_{10}H_9N_3O_4$	H = 3,37%			3,33%	—
	N = 15,73%			15,96%	15,50%

Für den Körper sind die beiden nachstehenden Formeln die wahrscheinlichsten:

I. 

II. 

Er schmilzt bei 142° unter Zersetzung, desgleichen zersetzt er sich auch beim Aufbewahren im geschlossenen Röhrchen nach längerer Zeit.

Anhydrid des Trioxims.

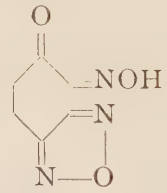
In das vorherbeschriebene Produkt habe ich noch einen Essigsäurerest einführen wollen. Zu diesem Zweck erhitzt man diesen Körper mit Essigsäureanhydrid, worin er sich glatt auflöst. Die Lösung giesst man nun in verdünnten Alkohol, aus dem der Körper in schwachgrünen Nadeln ausfällt. Durch wiederholtes Krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper entweder in grünen Nädelchen oder gelbgrünen Blättchen. Da dieselben sich bei 100° C. zersetzen, so trocknet man den mit wasserfreiem Aether ausgewaschenen Körper bei 80° C. bis zu konstantem Gewicht. Die Analyse ergab, dass hier kein Triacetylprodukt des Trioxims vorlag, sondern dass die Anhydridbildung auf indirecte Weise stattgefunden hat. Man kann sich dies vielleicht derart erklären, dass durch eine Spur H_2O eine Verseifung des Diacetyltrioxims stattgefunden hat und durch überschüssiges Essigsäureanhydrid gleich darauf H_2O abgespalten wurde.

0,1049 g Subst. lieferte bei 21° C. und 738 Bar. 23,00 ccm N
0,1512 g „ „ 0,0300 g H_2O und 0,2417 g CO_2

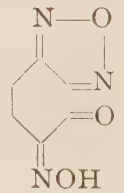
Berechnet für:	C = 43,63%	Gefunden:	43,59%
$C_6H_3N_3O_3$	H = 1,82%		2,20%
	N = 25,46%		25,80%

Für den Körper sind ausser den Tautomeren 2 Formeln möglich:

I.



II.



Nach Formel I sind 2 Anhydride, nach II ist nur 1 Anhydrid möglich. Der Körper schmilzt bei 181° C. unter Verpuffung. Er löst sich leicht in heissem Wasser, Benzol und Essigäther. Mit $K_3Fe(CN)_6$ entsteht ein gelbroter Körper, der Trinitrosophenol sein könnte. Leider hatte ich nicht genügend Material zur Analyse. Bei einer Darstellung des

oben beschriebenen Anhydrids erhielt ich einmal braune Nadeln, die nur sehr schwierig mit Eisenvitriol reagirten und die auch in heissem Wasser fast unlöslich waren. Dieser Körper schmilzt bei 178° C.; derselbe könnte ein Isomeres zu dem vorher beschriebenen Anhydrid sein.

Eisensalz des Anhydrids.

Bei der Darstellung des vorher beschriebenen Körpers beobachtete ich, dass derselbe mit Gegenständen, mit denen er in Berührung kommt, z. B. der Hand oder gläsernen Gefässen, schön grüne Färbungen bildet, was von dem Eisengehalt dieser Gegenstände herrühren musste. Zur Darstellung des Eisensalzes des Anhydrids löst man dasselbe in heissem Wasser auf und versetzt mit einer ziemlich verdünnten Lösung von Eisenvitriol. Alsdann färbt sich die Lösung sofort dunkelgrün und in der Kälte fällt der Körper in schön grünen krystallinischen Blättchen aus. Dieselben sind in heissem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in Essigäther aus dem es in dunkelgrünen, schön schillernden Blättchen ausfällt.

Die Analyse der Substanz ergab:

0,4555 g Subst. lieferte 0,0957 g Fe_2O_3

Berechnet für: $C_{12}H_4N_6O_6Fe$ Fe 14,58% Gefunden: 14,71%

Analog dem Anhydrid sind auch hier 2 Formeln möglich. Die wässerige Lösung des Körpers färbt Wolle und Seide dunkelgrün. Mit Salzsäure zersetzt sich das Eisensalz leicht. Eigentümlich ist, dass das Anhydrid nur mit Eisenoxydul reagirt. Eisenchlorid lässt es vollständig unverändert.

Reductionsprodukt des Trioxims. Triamidophenol.

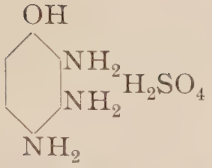
Zur Darstellung des Reductionsproduktes schlemmt man das Dichinoyltrioxim mit Wasser an und trägt in eine saure Zinnchlorürlösung ein. Für 10 g der Substanz wendet man

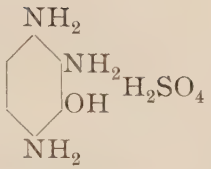
am besten 40 g Zinnchlorür und 100 g concentrirte Salzsäure an, ausserdem muss ein Überschuss an Zinn immer vorhanden sein. Das Eintragen kann nur in kleinen Portionen und unter guter Wasserkühlung geschehen, jedenfalls darf die Temperatur 15° C. nicht übersteigen, weil sonst die Reaction zu stürmisch verläuft. Die Lösung schwärzt sich alsdann und ist das Reductionsprodukt dann nicht mehr abzuscheiden. Bei glatt verlaufener Reduction muss die Lösung gelbbraun sein und in dünner Schicht vollständig durchsichtig. Man filtrirt die Lösung von dem unveränderten Zinn ab, fügt concentrirte Schwefelsäure, wobei starke Erwärmung stattfindet und setzt Alkohol bis gerade zur Ausfällung zu, erwärmt alsdann etwas auf dem Wasserbade und fügt mehr Alkohol zu. Beim Erkalten scheidet sich dann der Körper in weissen Nädelchen ab, die man mit kaltem Wasser und Alkohol gut auswäscht. Zur Reinigung löst man den Körper unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, da er in Wasser allein unlöslich ist, versetzt wieder mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, wie schon oben angegeben und wiederholt dieses Verfahren mehreremals. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether hat man dann den Körper rein. Man trocknet ihn bei 100° C. und unterwirft ihn der Analyse. Dieselbe ergab:

0,1900 g Subst. lieferte 0,0870 g H_2O und 0,2148 g CO_2
0,1455 g „ „ 0,0712 g H_2O und 0,1605 g CO_2
0,2632 g „ „ bei 18° C. u. 748 Bar. 41,60 ccm N
0,1800 g „ „ „ 13° C. u. 748 Bar. 28,00 ccm N
0,5020 g „ „ 0,4967 g $BaSO_4$

				I	II
Berechnet für:	C =	30,38%	Gefunden:	30,83%	30,09%
$C_6H_{11}O_5N_3S$	H =	4,64%		5,08%	5,43%
	N =	17,80%		18,32%	18,36%
H_2SO_4		41,52%		41,61%	—

Es liegt also hier das zweisäurige Salz des Triamidophenoles vor und zwar kommt ihm eine der beiden nachstehenden Formeln zu:

I. 

II. 

Löst man den Körper in heisser Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz, etwas verunreinigt mit schwefelsaurem, nach längerem Stehen ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure ist die Schwefelsäure vollständig zu entfernen. Das gleiche Salz ist auch leicht zu erhalten, indem man das Trioxim in Ammoniak löst und in der Wärme Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitet. Man versetzt alsdann mit Salzsäure bis schwachsauer, filtrirt vom abgeschiedenen Schwefel ab und versetzt die Lösung mit viel Salzsäure, worauf das Salz in kleinen weissen Nädelchen ausfällt. Da beschriebenes Triamidophenol mehrere Amidogruppen zu einander in Ortho-Stellung hat, so reagirt es mit Diketonen. Mit Benzil und Phenanthrenchinon zeigt es zwar sofort die Azinreaction, der gebildete Körper ist aber schwierig zu isolieren, leichter dagegen gelingt die Azinbildung mit Diacetyl. Versetzt man die salzsaure Lösung des Triamidophenoles mit Eisenchlorid, so scheidet sich sofort ein tiefblauer amorpher Niederschlag ab. Derselbe ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, durch concentrierte Schwefelsäure und starke Alkalien wird er nicht wesentlich angegriffen. Ein einziges Mal erhielt ich diesen Körper in schönen blauen Kryställchen mit violettem Schimmer. Trotz unzähliger Versuche gelang es mir nie grössere Mengen krystallinisch zu erhalten. Leitet man durch die essigsaure Lösung des Triamidophenoles einen langsamen Luftstrom, so findet die Oxydation sehr schnell statt und der vorher beschriebene blaue Körper fällt aus. Auf Zusatz von Chorbaryum zum schwefelsauren Salz findet sofortige Oxydation statt, wie ja das Nichtbestehen des freien Triamidophenoles vollständig erklärlich ist. Auf Zusatz von Natriumnitrit zur abgekühlten Lösung des salzsauren Triamidophenoles fällt ein rotbrauner flockiger Körper aus.

Pikrat des Triamidophenoles.

Löst man das schwefelsaure Triamidophenol in wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, setzt die genügende Menge essigsaures Natron zu und fügt dann die aequivalente Menge Pikrinsäure zu, so scheidet sich alsbald in braunen Krystallschuppen ein Körper aus, der in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol und sonstigen Lösungsmitteln unlöslich ist. Man wäscht die Krystalle gut mit Wasser, Alkohol und Aether aus und trocknet die Substanz bei 100° C. Dieselbe, der Analyse unterworfen, ergab:

0,1537 g. Subst. lieferte bei 18° C. und 740 Bar. 31,40 ccm N

Berechnet für: $C_{12}H_{12}O_8N_6$ N 22,83% Gefunden: 22,80%

Analog dem Triamidophenol sind auch hier 2 Formeln möglich.

Acetylprodukte des Triamidophenoles.

I.

Versetzt man eine gewisse Menge schwefelsaures Triamidophenol mit essigsaurem Natron im Überschuss, mischt durch Zerreiben innig mit einander, fügt Essigsäureanhydrid in grossem Ueberschusse zu und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt alsbald eine Zersetzung unter Schwarzwerden der Masse ein. Nach längerem Erwärmen wird die Schwarzfärbung immer intensiver. Man giesst nun die Masse in kaltes Wasser. Nach 24stündigem Stehen war noch keine Abscheidung erfolgt, weshalb ich die Lösung etwas eindampfte. Alsbald fiel ein schmutziger Körper aus, den ich wiederholt mit Tierkohle kochte und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirte. Man erhält so lange schneeweisse Nädelchen, die bei 100° C. getrocknet der Analyse unterworfen wurden. Dieselbe ergab, dass kein einheitlicher Körper vorlag; vielmehr ist die Substanz ein Gemenge verschiedener Acetylkörper, von denen eine grosse Anzahl möglich ist. Eine Trennung der einzelnen Körper auszuführen ist ziemlich unmöglich, obwohl man sehr gut beobachten konnte, dass

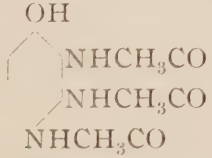
ein Teil sich schneller in Alkohol löst, als ein anderer. Auch durch Zufügen berechneter Mengen Essigsäurenanhydrid zum Triamidophenol habe ich einheitliche Körper nicht erhalten können, vielmehr konnte man aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte der reinen Substanzen die mannigfachsten Variationen der Acetylprodukte ersehen. Das Anführen der ausgeführten Analysen würde mich hier zu weit führen.

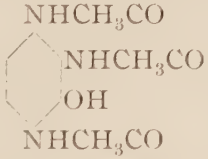
Zur Darstellung eines einheitlichen Körpers mischt man das schwefelsaure Triamidophenol mit der berechneten Menge essigsaurem Natron, schlemmt gut mit Eisessig an, fügt die vierfache Menge Essigsäureanhydrid zu und erhitzt 1 Stunde mässig auf dem Drahtnetze, alsdann wegen zu heftigen Stossens noch eine Stunde auf dem Wasserbade und giesst die braungewordene Masse in wenig kaltes Wasser. Alsbald fällt ein brauner krystallinischer Körper aus, den man aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisirt. Er scheidet sich dann in langen feinen Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 230° C. haben. Der bei 100° C. getrocknete Körper wurde dann der Elementaranalyse unterworfen, die nachstehende Resultate lieferte:

0,1546 g Subst. lieferte bei 20° C. und 738 Bar. 22,00 ccm N
0,1521 g „ „ 0,0830 g H_2O und 0,3056 g CO_2

Berechnet für:	C =	54,34%	Gefunden:	54,71%
$C_{12}H_{15}O_4N_3$	H	5,66%		6,06%
	N =	15,85%		16,05%

Der Körper ist also ein Triacetyltriamidophenol, dem folgende 2 Formeln zukommen können:

I. 

II. 

Aus der Thatsache, dass der Körper sich sehr leicht in concentrirter Alkalilauge löst und dass $NaNO_2$ ihn nicht verändert, wie es beim Triamidophenol geschieht, ist der Schluss zu ziehen, dass die Amidogruppen mit Acetyl besetzt sind. Das Acetylprodukt löst sich ausser in Wasser auch leicht in heissem Alkohol.

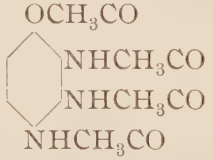
II.

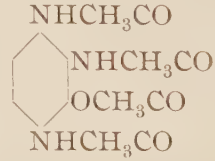
Erhitzt man das Triacetyltriamidophenol mit Essigsäureanhydrid, so löst sich der Körper zu einer nicht ganz farblosen Flüssigkeit auf, aus der beim Erkalten nach Zusatz von Wasser ein Körper ausfällt, der verhältnismässig leicht in Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln löslich ist. Durch wiederholtes Krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper in weissen Nädelchen, die oberflächlich etwas rötlich gefärbt sind. Trotz wiederholten Kochens mit Tierkohle ist es mir nicht gelungen, den Körper von dieser Färbung zu befreien. Er schmilzt bei 211° C. Nach dem Trocknen bei 100° C. wurde er der Analyse unterworfen, welche ergab:

0,2135 g Subst. lieferte bei 17° C. u. 740 Bar. 25,50 ccm N
0,1837 g „ „ 0,0926 g H_2O und 0,3671 g CO_2

Berechnet für:	C = 54,72%	Gefunden:	54,50%
$C_{14}H_{17}O_5N_3$	H = 5,53%		5,60%
	N = 13,68%		13,75%

Der Körper enthält also 4 Acetylgruppen und muss ihm eine von beiden nachstehenden Formen zukommen:

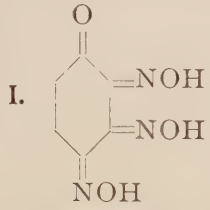
I. 

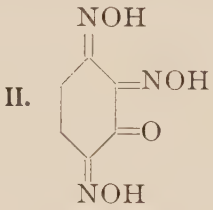
II. 

Da bei diesem Triamidophenol die Amidogruppen und Hydroxylgruppe geschützt sind, schien es mir sehr geeignet, weiter nitrirt zu werden. Zu diesem Zwecke trug ich die Substanz in HNO_3 von 1,54 spez. Gewicht, die auf – 15° C. abgekühlt war. Der Körper löst sich leicht auf und auf Zusatz von Wasser fällt nichts aus. Schüttelt man die verdünnte Lösung mit Aether aus, so bleiben beim Verdunsten schwach gelblich gefärbte Nädelchen zurück. Wahrscheinlich ist noch eine Nitrogruppe eingetreten. Grössere Mengen dieses Körpers zu verschaffen hält sehr schwer, da das Tetracetyltriamidophenol schwierig zu beschaffen ist. Aus 20 g schwefelsaurem Triamidophenol habe ich nie mehr wie $^1/_2$ g reines Tetracetylprodukt erhalten können.

Oxydationsprodukt des Trioxims.

Das am Anfang dieser Arbeit beschriebene Trioxim, dem man vorläufig wegen seiner Darstellung aus Dinitrosoresorcin die 2 Formeln





geben muss, scheint ein sehr geeigneter Körper zu sein, um durch gemässigte Oxydation ein Trinitrosophenol oder durch starke Oxydation Trinitrophenol zu geben. Zwar hat schon Henriques[1]) Isomere der Pikrinsäure aus Dinitrophenol durch Nitriren mit starker Salpetersäure neben viel Styphninsäure erhalten, doch sind dieselben bis heute wenig bekannt geworden und ausserdem lag für mich die Wahrscheinlichkeit nahe, durch Vergleichen der zu erwartenden Produkte mit den Henriques'schen, Aufschlüsse über die Konstitution des Trioxims und somit auch des Triamidophenoles zu erhalten. Gleichwohl will ich gleich hier bemerken, dass es mir trotz vieler Mühe nicht gelungen ist ein Trinitrophenol zu erhalten und somit die Konstitution vorher genannter Körper noch in Frage steht. Vielmehr bin ich, wie das hier gleich bemerkt sein mag, zu einem Tetranitrophenol gelangt und es erscheint mir wichtig genug, zu zeigen auf welch' mannigfaltige Art man zu diesem interessanten Körper gelangen kann. Zu Anfang hatte ich nur negative Resultate, die hier auch angeführt sein mögen, weil aus ihnen zu ersehen ist, wie vorsichtig beim Nitriren von Oximen zu verfahren ist.

I.

Man trägt 10 g Trioxim in rauchende Salpetersäure von 1,54 spez. Gewicht unter mässiger Kühlung ein. Die Substanz muss ganz allmählich eingetragen werden, weil sonst die Einwirkung eine zu heftige wird und eine durch-

[1]) Ann. d. Chemie Bd. 215.

greifende Oxydation nicht aufzuhalten ist. Nach 12stündigem Stehen fügt man zu der Lösung kleine Eisstücke. Der Körper fällt nicht aus. Nach dem Verdünnen mit Wasser schüttelt man dann mit Aether aus, lässt die tiefdunkelrote Lösung verdunsten und als Rückstand bleiben gefärbte Krystalle zurück, die filtrirt mit etwas Wasser gewaschen die Farbe verlieren und als weisse Krystalle zurückbleiben. Dieselben, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, ergaben die bekannte Kohlenoxydflamme, wodurch die Anwesenheit von Oxalsäure bewiesen war. Die Oxydation war trotz der angewandten Vorsichtsmassregeln zu heftig verlaufen. Um diese zu mässigen, trägt man in auf 12° C. abgekühlte Salpetersäure von 1,54 spez. Gewicht 10 g des Trioxims ein. Die Reaction verläuft dann sehr ruhig. Das nach und nach eingetragene Trioxim löst sich ganz allmählich auf; nach 2stündigem Stehen fügt man Eis zu und schüttelt dann mit Aether aus, lässt verdunsten und zurück bleibt ein hellgelbes sehr zähflüssiges Oel. Trotzdem dasselbe einige Tage ruhig stehen blieb, krystallisirte nichts aus. Das Oel löst sich leicht in heissem Alkohol oder Wasser, ist aber nicht daraus zur Ausfällung zu bringen, was seinen Grund darin haben mag, dass die ätherische Lösung immer etwas Salpetersäure in Lösung hat, die die Ausfällung verhindert und beim Erwärmen des Oeles dasselbe zu Oxalsäure oxydirt. Bei einem dritten Versuch kühlte ich das Oel in einer Kältemischung ab, es bildeten sich lange gelbe Nadeln, die das Aussehen von Pikrinsäure hatten. Als ich dieselben aus dem Kältegemisch nahm, zerflosssen sie sofort, es entwickelte sich so viel Wärme, dass die Salpetersäure auf das Oel reagirte, und unter Entwicklung von Stickoxyden eine heftige Zersetzung stattfand. Im Rückstand liess sich unschwer Oxalsäure mit Kalkwasser nachweisen. Auf diese Arten zum freien Tetranitrophenol zu gelangen, ist mir nicht gelungen. Ich habe daher zuerst die Salze desselben dargestellt und dann aus dem Baryumsalz die freie Säure. Ich werde daher die Darstellung des Tetranitrophenols nach den Salzen bringen.

Tetranitrophenolkali.

Man trägt 10 g Trioxim in auf —12° C. abgekühlte Salpetersäure von 1,54 spez. Gewicht, schüttelt mit Aether aus und fügt zu dem beim Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Oel eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat. Die ausfallenden Krystalle werden mit kaltem Wasser behandelt, wodurch der gebildete Kalisalpeter gelöst wird und das schwer lösliche Kalisalz des Nitrokörpers zurückbleibt. Man krystallisirt aus heissem Wasser um, woraus sich das Kalisalz in gelben Krystallen abscheidet, und erhält auf diese Art ungefähr aus 10 g Trioxim 1 g Tetranitrophenolkali. Diese Darstellungsweise ist durch geringe Abänderungen wesentlich verbessert worden. Trägt man das Trioxim in gut gekühlte Salpetersäure von 1,30 spez. Gewicht, so löst sich das Trioxim nach etwa zweistündigem Stehen zu einer tiefroten Flüssigkeit auf. Man schüttelt diese Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether aus, lässt aber nicht verdunsten, sodern versetzt direct mit einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat. Sofort fällt das schwerlösliche Kalisalz aus; man giesst von dem überstehenden Aether ab und krystallisirt aus heissem Wasser um. Am leichtesten erhält man das Salz, wenn man Trioxim mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten direct mit Kaliumcarbonat fällt. Man erhält so am besten und schnellsten diesen Körper. Die Ausbeute ist viermal so gross als bei den anderen Verfahren. Trotzdem die auf diese verschiedenen Arten hergestellten Salze wiederholt umkrystallisirt wurden, gelang es nicht, richtige Analysenresultate zu erhalten. Nachstehend seien diese Zahlen gegeben, die alle ganz gut übereinstimmen. Wahrscheinlich liegt der Fehler an unreinem Kaliumcarbonat.

		I.	II.	III.	IV.
Gefunden:	C =	27,11%	26,78%	27,32%	27,05%
	H =	0,89%	0,89%	0,78%	0,73%
	N	20,13%	20,21%	—	—
	K =	12,69%	12,73%	—	—

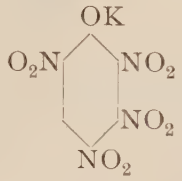
Eine Formel war aus diesen Zahlen nicht aufzustellen. Zur Reindarstellung des Kaliumsalzes habe ich mich dann einer anderen Methode bedient. Das später zu beschreibende Baryumsalz des Tetranitrophenoles ist sehr leicht zu erhalten. Aus dem Umstande nun, dass dasselbe in Wasser aufgelöst mit schwefelsaurem Kali leicht reagirt, wobei sich Baryumsulfat und das Kalisalz des Tetranitrophenoles bildet, die sehr leicht zu trennen sind, habe ich nach dieser Methode ein ziemlich reines Kaliumsalz erhalten, das in wunderschönen gelben Krystallen mit violettem Flächenschimmer krystallisirt. Dasselbe, bei 100° C. getrocknet und der Analyse unterworfen, ergab folgende Resultate:

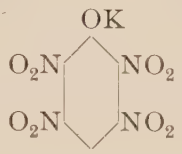
0,1703 g Subst. lieferte bei 20° C. und 732 Bar. 30 ccm N
0,1556 g „ „ 0,0100 g H_2O und 0,1375 CO_2
0,2355 g „ „ 0,0646 g K_2SO_4

Berechnet für:	C = 23,07%	Gefunden:	24,10%
$C_6O_9N_4K_4$	H = 0,32%		0,71%
	N = 17,95%		19,85%
	K = 12,50%		12,30%

Nach dieser Analyse ist nur ein Tetranitrophenol möglich und führe ich die nicht sehr guten Resultate teilweise auf die Unreinheit des Kaliumsulfates und auf die Schwierigkeit der Verbrennung zurück. Der Körper ist nämlich sehr explosiv und muss beim Verbrennen die Substanz mit sehr viel Bleichromat gemischt werden, da die Verbrennung sonst explosionsartig verläuft. Durch langsames Anwärmen in der Capillare tritt bei 250° C. noch keine Explosion ein, steckt man dagegen die Capillare mit etwas Substanz plötzlich in eine heisse Paraffinlösung von etwa 150° C., so findet explosionsartige Zersetzung sofort statt. Auch hatte ich einmal eine furchtbare Explosion beim Auskratzen dieser Substanz aus der Porzellanschale. Der Körper ist sonst sehr beständig. Durch Kochen mit Salzsäure und Essigsäureanhydrid wird er nicht verändert. Die wässerige, etwas angesäuerte Lösung des Salzes färbt Wolle und Seide schön gelb, stärker wie Pikrinsäure. Der Körper löst sich auch leicht in verdünntem Alkohol, aus dem er in schwach

gelbgefärbten Kryställchen ausfällt. Wir wollen ihm vorläufig analog der Bildung des Trioxines 2 Formeln zuschreiben. Mit Berücksichtigung, dass $NO_2 : NO_2$ gern in Meta-Stellung zu einander stehen, ergeben sich die beiden nachstehenden Formeln:

I. 

II. 

Silbersalz.

Versetzt man die wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat, so scheidet sich in der Kälte eine Krystallmasse ab, die aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisirt schön rote Blättchen gibt. Die bei 100° C. getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

0,2414 g Substanz lieferte 0,9000 AgCl

Berechnet für: $C_6O_9N_4AgH$ Ag 28,35% Gefunden: 28,06%

Es ist ziemlich explosiv und reagirt leicht mit Jodaethyl.

Natriumsalz.

Versetzt man die ätherische Lösung von Tetranitrophenol, die man bei dem Eintragen von Trioxim in Salpetersäure und Ausschütteln mit Aether erhält, mit einer gesättigten Lösung von Soda in Wasser, so fällt sofort ein rotbrauner Körper aus, der noch etwas Natriumnitrat enthält. Durch Krystallisiren aus wenig Wasser erhält man den Körper rein und zwar bildet er dann fleischrote Nadeln. Dieselben lösen sich auch sehr leicht in heissem Alkohol, woraus sie in wunderschönen goldgelben Schuppen ausfallen. Bei 100° C. getrocknet und der Analyse unterworfen ergab die Substanz folgende Resultate:

0,1546 g Substanz lieferte 0,0100 g H_2O und 0,1370 g CO_2
0,1613 g „ „ bei 18° C. und 740 Bar. 27,10 ccm N
0,2203 g „ „ 0,0532 g Na_2SO_4

Berechnet für:	C = 24,32%	Gefunden:	24,16%
$C_6O_9N_4NaH$	H = 0,34%		0,72%
	N = 18,92%		19,27%
	Na = 7,77%		7,82%

Der Körper schmilzt bei ruhigem Erhitzen auf dem Platinblech, bei Steigerung der Temperatur findet Explosion statt.

Baryumsalz.

Die Darstellung dieses Salzes habe ich nach verschiedenen Methoden ausgeführt und seien dieselben hier angeführt.

a. Man stellt wie gewöhnlich das Kaliumsalz her, löst dasselbe in heissem Wasser und versetzt diese Lösung mit Baryumchlorid. Alsdann tritt an Stelle des Kaliums das Baryum. Durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Wasser ist der Körper in schönen gelben Nadeln zu erhalten.

b. Zum Konstitutionsbeweis des Trioxims wollte ich ein Trinitrophenol darstellen, um dasselbe mit den schon erwähnten von Henriques dargestellten, zu vergleichen. Zu diesem Zweck fügte ich zu 20 g Trioxim 25 g Eisessig, kühlte mit Eis und fügte 20 ccm Salpetersäure von 1,38 spez. Gewicht zu und liess ruhig stehen. Nach etwa 12 Stunden hatte sich das Trioxim ohne weitere bemerkbare Einwirkung gelöst. Ich fügte dann Wasser hinzu, ohne dass irgendwelche Abscheidung erfolgt wäre. Alsdann neutralisirte ich diese Lösung mit Kaliumcarbonat, worauf das Kalisalz in roten Krystallen ausfiel, die aus Wasser umkrystallisirt wurden. Aus diesem Kalisalz wurde alsdann mit Baryumchlorid das Baryumsalz dargestellt, das aus viel Wasser in goldgelben Blättchen ausfällt.

c. Bei einem dritten Versuch behandelte ich 15 g Trioxim mit 25 ccm Eisessig und mit 7 ccm Salpetersäure von 1,30 spez. Gewicht. Nach 12 Stunden war alles in Lösung gegangen. Auf Zusatz von sehr wenig Wasser fiel ein gelbroter Körper aus, der in heissem Wasser, Alkohol, Aether und

sonstigen Reagentien leicht löslich ist. Man erhält ihn aber immer in so geringen Mengen, dass ich ihn nicht analysiren konnte. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 117° C. Die Lösung, aus der ich diesen Körper fällte, versetzte ich dann mit Kaliumcarbonat. Es fielen Krystalle aus, die erst etwas dunkel waren, aber nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt man goldgelbe Blättchen, die beim Trocknen bei 100° C. etwas braun wurden. Die Analyse ergab, dass ein Gemenge von Tri- mit Tetranitrophenol vorlag. Ich löste in heissem Wasser das Kalisalz auf und zersetzte es mit Baryumchlorid, worauf sofort, noch in der Hitze, ein dunkelroter Körper ausfiel, den ich mit Wasser gut auskochte und filtrirte. Im Filtrat fiel das Baryumsalz des Tetranitrophenoles in gelben Krystallen aus, während im Rückstand ein unlösliches Baryumsalz blieb, das ausser in Wasser auch in Alkohol unlöslich ist. Ich habe dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt; beim Eindampfen verschmierte sich aber der Körper. Ich habe dann weiter die saure Lösung mit Aether auszuschütteln versucht, was aber nur schlecht gelang. Beim Verdunsten fielen gelbe Krystalle aus, die wieder bei 117° C. schmolzen. Diesem Schmelzpunkt nach könnte es das von Henriques dargestellte α Trinitrophenol sein, doch spricht die Unlöslichkeit des Baryumsalzes in Alkohol und Wasser dagegen. Aus Mangel an Zeit konnte ich nicht weiter in dieser Richtung arbeiten. Für spätere Versuche möchte ich empfehlen das unlösliche Baryumsalz mit Kaliumsulfat zu zersetzen, was sehr leicht geht, indem man das Baryumsalz in eine heisse Lösung von Kaliumsulfat einträgt.

Die nach den angeführten Darstellungen erhaltenen Baryumsalze wurden, weil immer verschiedene Produkte erwartet wurden, bei 100° C. getrocknet und alle der Analyse unterworfen. Dieselben ergaben:

I.

0,1548 g Subst. lieferte bei 22° C. u. 738 Bar. 22,20 ccm N
0,1438 g „ „ 0,0258 g H_2O und 0,1120 CO_2
0,1766 g „ „ 0,0602 g $BaSO_4$
0,2030 g „ „ 0,0678 g $BaSO_4$

II.

0,1360 g Subst. lieferte 0,1058 g CO_2
0,1436 g „ „ bei 18° C. u. 738 Bar. 20,40 ccm N
0,1564 g „ „ 0,0530 g $BaSO_4$

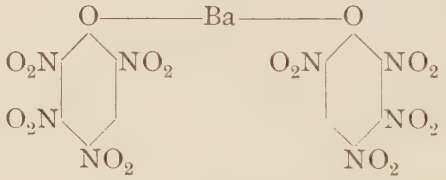
III.

0,1908 g Subst. lieferte bei 18° C. u. 742 Bar. 27,20 ccm N
0,1824 g „ „ 0,0111 g H_2O und 0,1380 g CO_2
0,2432 g „ „ 0,0820 g $BaSO_4$

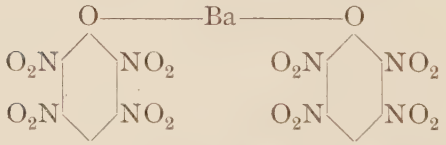
			I	II	III
Berechnet für:	C = 20,78%	Gefunden	21,23%	21,21%	20.63%
$C_{12}N_8O_{18}BaH_2$	H = 0,29%		0,20%	—	0,67%
	N = 16,16%		16,17%	16,25%	16,39%
	Ba = 19,77%		20,11% 20,04%	19,92%	19,82%

Das Baryumsalz ist sehr beständig. Säuren ausser Schwefelsäure zersetzen es nicht. Wolle und Seide werden in saurer Lösung gelb gefärbt. Der Körper ist sehr explosiv. Wir wollen vorläufig eine der beiden nachstehenden Formeln annehmen:

I.



II.



Es ist auch noch eine dritte Formel möglich, dann müssten aber die 4 NO_2-Gruppen benachbart stehen, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

Tetranitrophenol.

Zur Darstellung dieses Körpers habe ich das reine Baryumsalz angewandt, weil mir die directe Darstellung nicht gelungen ist. Auch hier ist die Darstellungsweise mehrfach abgeändert worden und ich will hier einige der

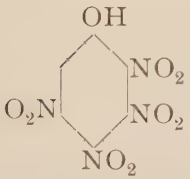
Methoden geben. Versetzt man das Baryumsalz in wenig Wasser gelöst mit concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung die freie Säure in hellgelben Blättchen aus. Diese Methode gibt nur eine sehr geringe Ausbeute, weil der Ueberschuss an Schwefelsäure die Abscheidung verhindert. Bessere Resultate erhält man, wenn man das Baryumsalz mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Man erhält zwar so nicht alles Baryumsalz zersetzt, kann aber durch Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol die freie Säure leicht von dem unlöslichen Salz trennen. Kleine Mengen der Säure sind gut aus Essigäther zu krystallisiren. Noch besser ist es, wenn man in die wässerige Lösung Salzsäuregas unter starker Eiskühlung einleitet, oder die freie Säure aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisirt. Man erhält sie so in langen gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 130° C. liegt. Die Substanz wurde bei 100° C. getrocknet und der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

0,1200 g Subst. lieferte bei 16° C. und 743 Bar. 20,60 ccm N
0,1145 g „ „ 0,0104 g H_2O und 0,1100 g CO_2
0,1127 g „ „ 0,0098 g H_2O und 0,1088 g CO_2

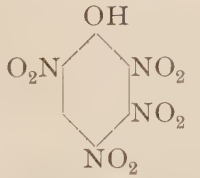
			I	II
Berechnet für:	C = 26,23%	Gefunden:	26,19%	26,32%
$C_6N_4O_9H_2$	H = 0,73%		1,00%	0,97%
	N = 20,47%		20,73%	—

Für den Körper sind die folgenden 3 Formeln möglich:

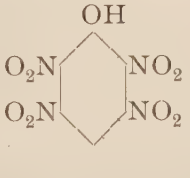
I.



II.

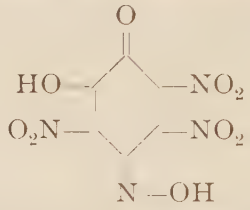


III.



Formel I kommt wahrscheinlich nicht in Betracht, weil $NO_2 : NO_2$ wenn möglich zu einander in Meta-Stellung tritt. Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Essigäther, Eisessig und Chloroform; schwer löslich ist er in Aether, unlöslich ist er in Benzol, Ligroin und Tetrachlor-

kohlenstoff. Mit Anthracen gibt er eine gelbrote Doppelverbindung. Ausser den schon beschriebenen Salzen habe ich auch ein Kupfersalz dargestellt, das in gelben Krystallen leicht erhältlich ist. Das Tetranitrophenol ist sehr unbeständig, woraus wir ursprünglich auf ein Chinon schlossen und zwar käme diesem dann die nachstehende Formel zu:



Durch Reduction hätte dies ein Tetramidodioxybenzol geben müssen. Wie später gezeigt werden wird, habe ich durch Reduction aber ein Tetramidophenol erhalten und damit die Existenz des Tetranitrophenols bewiesen. Erhitzt man den Körper mit Kalihydrat, so wird NO_2 abgespalten. Durch Kochen mit verdünntem Kaliumcarbonat fällt beim Erkalten nicht das Kalisalz aus, wohl ist aber nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Lösung leicht auszuäthern. Beim Verdunsten bleiben dann schwachgelbgefärbte Krystalle zurück. Vielleicht liegt hier ein Trinitrophenol vor. Das Tetranitrophenol färbt wie seine Salze Wolle und Seide gelb.

II.

Oxydation des Trioxims mit $K_3Fe(CN)_6$.

Löst man das Trioxim in Ammoniak, fügt die berechnete Menge $K_3Fe(CN)_6$ zu und erwärmt auf dem Wasserbade, so kann nach Zusatz von Salzsäure und Aether und Abscheidung von $H_4Fe(CN)_6$ beim Verdunsten des Aethers ein rötlich schillernder Körper erhalten werden, der in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich ist. Derselbe giebt ein rot krystallisirendes Baryumsalz, das in heissem Wasser leicht, in Alkohol unlöslich ist. Durch einen Unglücksfall bin ich nicht zur Analyse der Substanz, die Trinitrosophenol sein könnte, gelangt.

Tetramidophenol.

Zur Darstellung des Reductionsproductes bediente ich mich der Methode, die Nietzki und Hagenbach[1]) jetzt mit so gutem Erfolg bei der Darstellung des Tetramidobenzols aus Pikrylamin[1]) angewandt haben. Dieselbe besteht hauptsächlich darin, dass der zu reducirende Körper in kleinen Portionen in die gut gekühlte Reductionsflüssigkeit, die aus Zinnchlorür, überschüssigem Zinn und viel concentrirter Salzsäure besteht, eingetragen wird. Die Salzsäure muss im Laufe des Prozesses wiederholt erneuert werden, auch schadet eine gelinde Erwärmung gegen Ende der Reaction nichts. Zur Darstellung des Tetramidophenoles verwandte ich das leicht zu erhaltende Kalisalz des Nitrokörpers. Die Krystalle werden fein zerrieben, mit Wasser angeschlemmt und allmählich in die beschriebene Reductionslösung eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach etwas bräunlich, in dünner Schicht muss sie jedoch vollständig klar sein. Man giesst von dem unveränderten Zinn ab und versetzt die klare Lösung mit viel concentrirter Salzsäure. Allmählich fällt in langen weissen Nadeln ein Körper aus, der nach zweimaligem Lösen in wenig Wasser, Fällen und Auswaschen mit concentrirter Salzsäure nicht zinnfrei war. Es liegt also hier wohl das Zinndoppelsalz des Reductionsproductes vor, weil durch gutes Auswaschen mit concentrirter Salzsäure mechanisch gebundenes Zinn entfernt worden wäre. Durch Auflösen in wenig Wasser und Sättigen mit Schwefelwasserstoff entzinnte ich die Lösung. Den überschüssigen Schwefelwasserstoff entfernte ich durch Durchleiten von Kohlensäure und setzte dann das gleiche Volum concentrirter Salzsäure zu als die Lösung beträgt. Nach einigem Stehen krystallisirt der Körper in langen schneeweissen Nadeln, die bis zu einem Centimeter gross sind. Zur Reinigung löst man den Körper in sehr wenig Wasser, setzt die gleiche Menge concentrirte Salzsäure zu, worauf nach zwölfstündigem Stehen die Abscheidung eine vollständige ist. Nach wiederholtem Aus-

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. 1897, Heft 2.

waschen mit Salzsäure und gutem Auspressen, trocknete ich erst etwas an der Luft, alsdann bei 100° C., wobei der Körper oberflächlich etwas violett gefärbt wird. Die der Analyse unterworfene Substanz ergab:

0,1602 g Substanz lieferte bei 18° C. u. 731 Bar. 29,40 ccm N
0,1691 g „ „ 0,0832 g H_2O u. 0,1652 g CO_2
0,3065 g „ „ 0,5206 g AgCl

Wie aus den gefundenen Prozentzahlen zu ersehen ist, liegt hier ein gemischtes Salz vor. Ich gebe daher die Zahlen für das drei- und viersäurige Salz an.

Berechnet für:	C = 27,38%		
$C_6H_{13}N_4OCl_3$	H = 4,94%		
	N = 21,30%		
	Cl = 40,30%		
$C_6H_{14}N_4OCl_4$	C = 24,04%	Gefunden:	C = 26,64%
	H = 4,67%		H = 5,46%
	N = 18,71%		N = 20,82%
	Cl = 47,24%		Cl = 42,00%

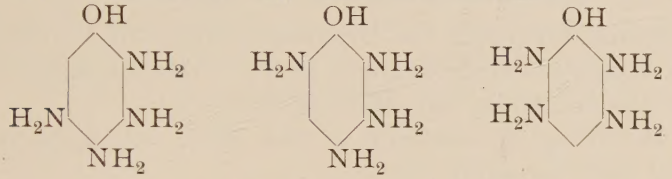
Der Körper ist nach dieser Analyse also ein dreisäuriges Salz des Tetramidophenoles, das mit etwas viersäurigem verunreinigt ist. Rechnet man den gefundenen Chlorgehalt auf Salzsäure um und berechnet auf das freie Tetramidophenol, so ergeben sich folgende Zahlen:

Berechnet für:	C = 46,75%	Gefunden:	46,88%
$C_6H_{10}N_4O$	H = 6,50%		9,59%
	N = 36,36%		36,60%

Aus den Zahlen von C und N ergiebt sich unzweifelhaft, dass der vorliegende Körper ein Tetramidophenol ist, das durch Trocknen bei 100° C. Salzsäure verloren hat. Der zu hohe Wasserstoffgehalt ist auf unvorsichtiges Arbeiten mit dem U-Rohr zurückzuführen. Der Körper ist an der Luft bis 100° C. ziemlich beständig, in Lösung erwärmt, zersetzt er sich leicht. Die Lösung hat einen blauvioletten Stich. Mit Eisenchlorid fällt sofort ein tiefroter krystallinischer Körper aus, auf Zusatz von Eisenvitriol färbt sich die Lösung rot, nach einigem Stehen fällt ein krystallinischer Niederschlag

aus. Mit Diacetyl bildet er ein in roten Nädelchen krystallisirendes Chinoxalin. Die Einwirkung von Benzil und Phenanthrenchinon geht nicht so leicht von statten. Analog dem Tetranitrophenole sind auch 3 Tetramidophenole möglich von denen II und III am wahrscheinlichsten sind.

I. II. III.



Schwefelsaures Salz.

Löst man das salzsaure Salz in sehr wenig Wasser, fügt Schwefelsäure conc. zu und versetzt mit viel Alkohol, so fällt beim Erkalten das schwefelsaure Salz in weissen Krystallblättchen aus, die oberflächlich mattrosa gefärbt sind. Durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser, Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol bis gerade zur Ausfällung, alsdann Erwärmen auf dem Wasserbade bis gerade zur Lösung, und stehen lassen, krystallisirt alsdann der Körper beim Erkalten in grossen weissen Blättchen. Dieselben wurden mit Alkohol gut ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und der Analyse unterworfen, die nachstehende Resultate lieferte:

0,2216 g Subst. lieferte 0,2582 g $BaSO_4$
0,1284 g „ „ bei 12° C. und 718 Bar. 21,80 ccm N
0,1671 g „ „ 0,0809 g H_2O und 0,1440 g CO_2

Berechnet für:	C = 23,92%	Gefunden:	23,50%
$C_6H_{10}N_4O+1^1/_2H_2SO_4$	H = 4,%32		5,38%
	N = 18,61%		19,27%
	S = 15,95%		16,00%
	H_2SO_4 = 48,83%		48,93%

Es liegt also hier auch das dreisäurige Salz vor. Um das viersäurige Salz zu erhalten, hätte man wahrscheinlich mit absolutem Alkohol auswaschen müssen, da durch den

Wassergehalt des gewöhnlichen Alkohols Schwefelsäure ausgewaschen werden kann. Die Lösung des schwefelsauren Tetramidophenoles hat einen rotvioletten Schimmer.

Zusammenstellung der Resultate.

1) Durch Behandeln von Dinitrosoresorcin mit $1^1/_4$ Molecül salzsaurem Hydroxylamin entsteht Dichinoyltrioxim.
2) Dasselbe bildet mit Alkalien leicht Salze.
3) Mit Essigsäureanhydrid in der Kälte behandelt treten 2 Acetylgruppen ein.
4) Kocht man dieses Acetylproduct mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich das Anhydrid des Dichinoyltrioxims.
5) Mit Eisenoxydul gibt dasselbe ein in Essigäther lösliches Eisensalz.
6) Durch Reduction von Dichinoyltrioxim erhält man das Triamidophenol, das nur in Form seiner Salze beständig ist.
7) Durch Kochen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid unter Zusatz von essigsaurem Natron entsteht Triacetyltriamidophenol.
8) Durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid entsteht Tetracetyltriamidophenol.
9) Durch Behandeln des Trioxims mit Salpetersäure entsteht Tetranitrophenol.
10) Dasselbe bildet mit Pottasche ein in Wasser lösliches Kalisalz.
11) Dasselbe gibt mit Silbernitrat ein explosives Silbersalz.
12) Mit Baryumchlorid entsteht ein in heissem Wasser leicht lösliches Baryumsalz.
13) Mit Natriumcarbonat entsteht ein in Alkohol lösliches Salz.
14) Durch Reduction von Tetranitrophenolkali entsteht aus salzsaurer Lösung ein dreisäuriges salzsaures Tetramidophenol.
15) Dasselbe gibt mit Schwefelsäure ein dreisäuriges schwefelsaures Salz.